

Cs₂F₃Li₃对Li₂S吸附的第一性原理计算

王梦祥¹, 许家鑫¹, 覃田鑫¹, 刘芯佚¹, 肖承杰¹, 刘正堂², 刘其军³, 蒋城露¹

(1. 四川农业大学 水利水电学院, 四川 雅安 625014)

(2. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

(3. 西南交通大学 物理科学与技术学院, 四川 成都 610031)

摘要: 锂硫电池 (LSBs) 具有超高的理论能量密度和低成本的正极材料。然而, LSBs的循环使用会产生多硫化物 (LiPSs), 出现严重的“穿梭效应”, 导致电池高度极化, 电池性能受损, 甚至产生安全问题, 使得LSBs的应用仍然极具挑战性。本工作针对“穿梭效应”问题, 利用结合能讨论了材料Cs₂F₃Li₃对Li₂S的吸附能力, 即抑制其“穿梭”的能力。基于密度泛函理论的第一性原理方法, 通过CASTEP软件对Cs₂F₃Li₃与Li₂S进行了模拟计算, 得到Cs₂F₃Li₃对Li₂S的结合能为-2.53 eV。为了探究吸附的机理, 计算分析了体相Cs₂F₃Li₃、体相Li₂S、Li₂S(100)、Cs₂F₃Li₃(001)以及Cs₂F₃Li₃(001)-Li₂S(100)的基本性质、电子结构和电荷转移。结果表明, 结合能是由两切面结合后, F 2p和Li 1s2s、S 3p和Li 1s2s形成的离子键, S 3p和F 2p之间形成的共价键, 与体系内键的弛豫交换能量提供。切面后, Cs₂F₃Li₃(001)比Cs₂F₃Li₃有更强的化学活性, Li₂S晶体由半导体性向金属性转变, Cs₂F₃Li₃(001)-Li₂S(100)体系金属性增加, 导电性能更强, 光电效应比Cs₂F₃Li₃(001)更强。吸附能计算结果表明Cs₂F₃Li₃能够抑制因Li₂S的扩散而带来的“穿梭效应”, 有利于缓解Li₂S导致的LSBs反应动力学缓慢、活性低、电池容量下降等问题, 对提高锂硫电池的性能具有较强的理论参考价值。

关键词: 锂硫电池; 穿梭效应; 结合能; 第一性原理

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)01-0224-08

锂硫电池(LSBs)最初由Danuta等^[1]在1960年提出, 自20世纪60年代出现的第1个原型机以来, LSBs一直被认为是一种很有前途的高能量密度的二次电池系统。在20世纪90年代, 锂离子电池(LIBs)成功地商业化, 并迅速占据了全球能源市场。锂离子电池在过去的30年里给便携式电子产品提供了重要的动力能源, 产生了重大的社会经济价值^[2-3]。最近, 徐学留等^[4]制备出的EuVO₄-V₂O₅复合物能够让锂离子电池保持377 mAh/g的放电比容量稳定运行, 邓中莉等^[5]研究了锂离子电池富镍正极关键元素掺杂及其作用机理, 为LiNiO₂掺杂提供一个新的视角, 元素掺杂后的富镍正极材料可使得动力电池在高容量状况下稳定运行。然而, 随着世界对设备持续时间需求的增加, 特别是在无人机等新应用的情况下, 目前的LIBs技术逐渐达到了极限, 其放电比容量、能量密度等已经不能满足要求, 世界迫切地需要寻求新的高能量密度电池。而LSBs因其具有较高的比容量(1675 mAh/g)、能量密度(2600 Wh/kg), 远高于商业上广泛应用的钴酸锂电池的容量(<150 mAh/g), 并且具有成本低廉、无污染且易于回收等众多优势, 被认为是一种极具发展前途的储能电池^[6-9]。

LSBs电池作为下一代高密度储能系统被寄予厚望。然而, 多硫化物(LiPSs)的“穿梭效应”严重阻碍了LSBs的发展。在LSBs的充放电过程中, 单质硫能够转化为可溶性及不溶性多硫化物。锂硫电池放电过程中, Li₂S在高压放电平台(2.1~2.4 V)可转化为可溶于电解液的Li₂S_n (4≤n≤8), 在低压放电平台(1.5~2.1 V)Li₂S_n会被进一步还原成溶于电解液的低价聚硫离子(S_n²⁻, 3≤n≤4)以及不溶于电解液的Li₂S₂和Li₂S。可溶性Li₂S_n在浓度梯度的作用下会扩散并穿过隔膜到达锂负极表面, 与锂金属反应生成短链的二硫化锂(Li₂S₂)和硫化锂(Li₂S), 最终造成了电池中有效物质的不可逆损失、电池寿命的衰减、低的库仑效率。这种多硫化物穿过隔膜, 在正、负极间循环往复迁移的现象被称为“Shuttle效应”, 即穿梭效应^[10-11]。想要尽快地实现LSBs的社会价值, 就必须解决其多硫化物“穿梭效应”带来的影响。

近年来, Dong等^[12]使用了PP和PP-St-VFc分离膜进行了Li-S电池的测试, 发现PP-St-VFc分离膜能够加速LiPSs的液固转化, 从而减缓了“穿梭效应”, PP-St-VFc分离膜还能够抑制自放电现象, 减少LiPSs的积累。渤海大学Ren等^[13]成功合成了一种纳米球状的Sn掺杂Fe₂O₃

(Sn@Fe₂O₃)作为硫复合阴极的基质材料,用于高性能锂硫电池。Sn@Fe₂O₃纳米颗粒具有多孔结构和高活性吸附界面,有利于快速电子传输和改善多硫化物的吸附能力。周俊粮等^[14]制备了一种多功能磷化铁碳布(FeP/CC)中间层,为锂硫电池提供了更多的活性位点,不仅可以物理捕获多硫化物以抑制“穿梭效应”,确保稳定的循环,而且对LiPSs具有催化能力,有助于提高电化学反应动力学。郭锦等^[15]总结了过渡金属硒化物在锂硫电池中的应用,过渡金属硒化物改性锂硫电池正极材料及隔膜的应用为广大科学家们提供了一个新的视角,以合成纳米级材料、杂原子掺杂、引入缺陷、合成异质结构等方法来减轻“穿梭效应”带来的影响。王鑫等^[16]制备了Al-ABTC/RGO@S复合电极用于锂硫电池的正极材料,远远高于采用Al-ABTC@S电极的锂硫电池的性能,减轻了“穿梭效应”的同时使得活性物质硫不易流失,从而提高了电池的比容量和循环性能。李子奇等^[17]用钴取代多金属氧酸盐作为可溶性介质,通过化学吸附使可溶性多硫化锂“固化”,通过催化作用促进S₈↔Li₂S的转化反应,有效抑制了穿梭与极化效应,从而提升了LSBs的性能。多硫化物的化学吸附^[18-20]、多孔催化剂加速多硫化物转换^[21]、碳基复合材料固硫技术^[22]等研究说明,化学吸附是解决多硫化物“穿梭效应”有效的手段之一。

目前,密度泛函理论框架下的第一性原理方法已广泛应用于材料的性质计算和结构设计,是较为准确的计算电子结构的理论方法^[23-25]。通过晶面适配,本工作发现Cs₂F₅Li₃(001)对Li₂S(100)具有较为明显的吸附作用。为了探究Cs₂F₅Li₃和Li₂S结合能的大小和其吸附的化学机理,本工作选择Cs₂F₅Li₃(001)来进行对Li₂S(100)的吸附计算和模拟分析。利用第一性原理计算,计算了Cs₂F₅Li₃(001)面与Li₂S(100)面吸附构型的结合能。对体相Cs₂F₅Li₃、体相Li₂S、Cs₂F₅Li₃(001)、Li₂S(100)、Cs₂F₅Li₃(001)-Li₂S(100)5种体系的基本性质、电子结构和电荷转移方式进行理论分析,得出了化学吸附的来源,以更清楚地了解吸附过程中键的断裂和形成。最终计算分析结果表明Cs₂F₅Li₃(001)对Li₂S(100)有较强的吸附效果,可为抑制LiPSs中的Li₂S“穿梭效应”的研究提供一定参考与帮助。

1 计算方法和模型

本工作所有的模拟计算都是在Materials Studio软件的CASTEP模块中完成。基于密度泛函理论^[26-27]的第一性原理计算方法,计算了Li₂S(100)与Cs₂F₅Li₃(001)之间的结合能,并计算了体相Li₂S、体相Cs₂F₅Li₃、Li₂S(100)、Cs₂F₅Li₃(001)、Cs₂F₅Li₃(001)-Li₂S(100)5种结构的能带和态密度,分析了其基态的几何结构和电子性质。计算中采用了赝势平面波方法和广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的(Perdew-Burke-

Ernzerhof, PBE)交换关联泛函^[28],Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno方案作为最小化算法来弛豫所有原子^[29]。其中,计算选用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用^[30-31],处理的基态价电子构型分别为Cs:[Xe]6s¹,Li:1s²2s¹,F:1s²2s²2p⁵,S:[F]3s²3p⁴。所有结构模型采用的平面波截断能是600 eV,选用Monkhorst-Pack方式为布里渊区的积分计算方案,将k点网格设置为3×3×1,结构优化和性质计算中的收敛标准为:能量变化、作用于每个原子应力、最大内应力和原子最大位移分别不大于5×10⁻⁶ eV/atom,0.1 eV/nm,0.02 GPa,5×10⁻⁵ nm。

如图1所示,Cs₂F₅Li₃晶体结构属于正交晶系,空间族为Amm2,晶格参数是a:0.414 nm、b:0.423 nm、c:1.986 nm,α=β=γ=90°,V₀=0.347 79 nm³,Z=2^[32]。Li₂S晶体结构属于立方晶系,空间族为Fm-3m,晶格参数a:0.576 nm、b:0.576 nm、c:0.576 nm。α=β=γ=90°,V₀=0.191 10 nm³,Z=4^[33]。基于Cs₂F₅Li₃和Li₂S的结构(图1a~1b),给出了2种不同切割的表面,分别是Li₂S(100)(晶格参数为a:0.4073 nm、b:0.4073 nm)、Cs₂F₅Li₃(001)表面(晶格参数为a:0.4140 nm、b:0.4230 nm,改变参数使之与Li₂S(100)表面一致)(图1c~1d)。加入1.5 nm真空层,得到Li₂S(100)表面真空模型,Cs₂F₅Li₃(001)表面真空模型,如图2a~2b所示;为模拟Cs₂F₅Li₃和Li₂S之间的相互作用力,本工作将Li₂S(100)面和Cs₂F₅Li₃(001)面结合,为排除c轴方向上周期性原子相互作用的干扰,建立1.5 nm真空层,得到了Cs₂F₅Li₃(001)-Li₂S(100)模型,如图2c所示。

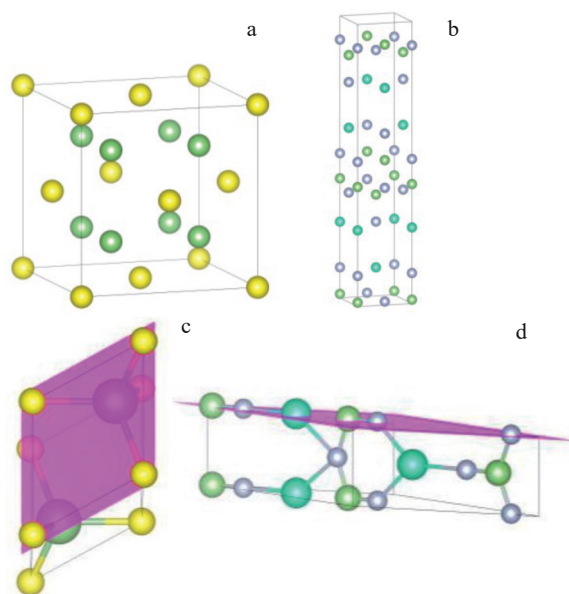


图1 Li₂S晶胞、Cs₂F₅Li₃晶胞、Li₂S(100)面、Cs₂F₅Li₃(001)面的示意图

Fig.1 Schematic diagrams of Li₂S cell (a), Cs₂F₅Li₃ cell (b), Li₂S(100) plane (c), and Cs₂F₅Li₃(001) plane (d) (yellow: S; green: Li; gray: Cs; blue: F)

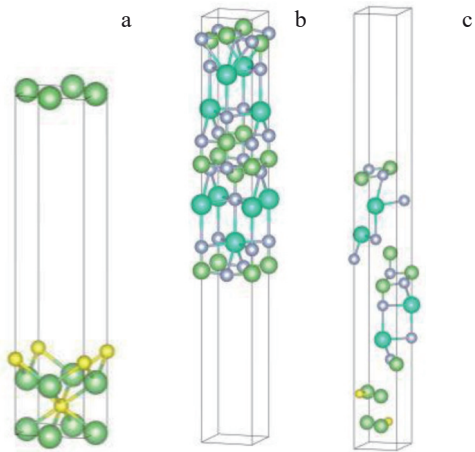


图2 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 、 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 和 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 表面真空模型

Fig.2 Surface vacuum models of $\text{Li}_2\text{S}(100)$ (a), $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ (b), and $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ (c)

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 和 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 表面的结合能

为了分析 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 面和 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 面之间吸附的稳定性,计算了两者结合后的结合能 E_{ads} ,其公式如下^[34]:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} \quad (1)$$

式中, E_{AB} 是 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 体系的能量, E_{A} 是 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 体系的能量, E_{B} 是 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 体系的能量。通过式(1)可以计算得到 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 和 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 之间

的结合能。

结构优化后得到 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 、 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 、 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 的体系能量分别为 -1421.77 、 $-10\,963.24$ 、 $-12\,387.54$ eV。由公式(1)得到 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 与 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 之间的结合能为 -2.53 eV,并且 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 的结构稳定,结合紧密。计算结果表明, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 可以用来吸附锂电池中的 Li_2S ,抑制 Li_2S 的扩散,从而缓解锂电池“穿梭效应”中 Li_2S 穿梭的问题。为了进一步揭示吸附产生的机理,本工作讨论了5种体系的电子状态。

2.2 体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 的电子结构

基于第一性原理方法对 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 晶胞进行结构优化,优化后体系能量为 -5481.9 eV,弛豫后的晶格参数是 $a=0.4065$ nm、 $b=0.4124$ nm、 $c=2.0637$ nm。如图3a所示,体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 能带结构投影在布里渊区,将能量为零设为费米能级(E_{F})。 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 晶体带隙,即价带势能最高处(valence band maximum, VBM)和导带势能最低处(conduction band minimum, CBM)的距离是 5.581 eV,为宽禁带半导体。图3a可知体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 的CBM起伏较小,表明光生电子的有效质量较高和迁移率较低,由于光子能量高于带隙能量时才能激发出载流子,所以光生电子在寿命结束前跃迁到导带的概率较小。体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 能带中能级数目较多,价带中的电子容易与物质分子结合,发生化学反应,但由于禁带宽度较大,电子跃迁需要的能量较多,因此体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 化学活性普通。此外,价带顶位于S与R之间,导带底位于G点,处于不同布里渊

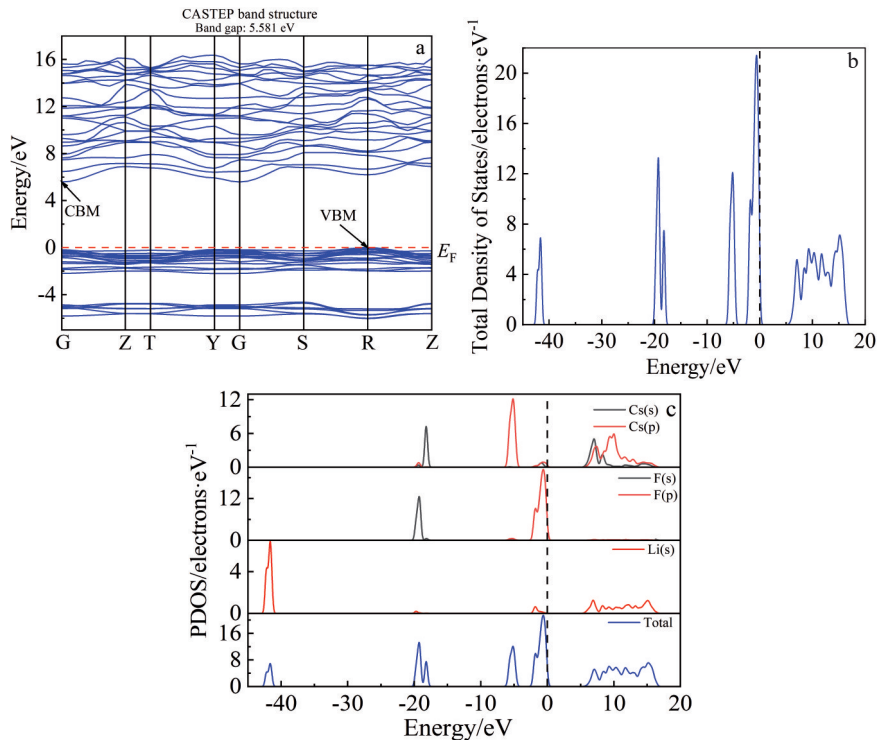


图3 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 的能带图、总态密度图和原子态密度图

Fig.3 Energy band diagram (a), total density of states (b), and PDOS (c) of $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$

区的高对称点,表明体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 为间隙半导体。费米能级靠近价带,空穴能量比电子更高,空穴为多数载流子,体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 半导体特性为P型半导体。由此可知体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 晶体发光效率较低,但其热稳定性较好。图3b、3c所示为体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 的总态密度图(TDOS)和原子态密度图(PDOS)(图中虚线为费米能级)。能量在 -20 eV附近,F 1s2s和Cs 6s轨道能量接近且都出现波峰,在能量 -40 eV附近,Li的1s轨道出现波峰。分析图形可知,体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 价带是由F 1s2s2p、Cs 6s和Li 1s2s轨道主导,形成了2个明显的波峰,具有明显的离子键特性;导带主要由Cs 5p轨道主导,由此可以推断,光生电子的跃迁路径类型为s-p型,即从F 2s2p、Cs 6s、Li 2s跃迁到Cs 5p。由图3c可知,F元素在导带几乎没有电子的可存在状态,在体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 体系中F元素不提供自由电子所存在的轨道,仅为离子键的形成提供了外层p轨道,F、Cs、Li之间在费米能级形成了稳定的离子键。

2.3 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 表面的电子结构

基于第一性原理方法对 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 进行结构优化,优化后体系能量为: $-10\ 963.24$ eV,弛豫后的晶格参数是 $a=0.4238$ nm、 $b=0.3910$ nm、 $c=3.3556$ nm。如图4a所示: $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 能带结构投影在布里渊区,将能量为零设为费米能级, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 晶体带隙,价带顶和导带底的距离是 5.298 eV,为宽带隙半导体,与体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 相比禁带宽度减小,能带中能级数目更多,价带中的电子

更容易与物质分子结合,产生化学反应,因此 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 具有比体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 更强的化学活性。除此之外,由于能带带隙的减小,半导体的最大吸收波长会比体相相应增加,而最大发射波长则会相应缩短。禁带宽度减小可能的原因是:对体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 晶体切面和改变晶格参数时导致Cs、F、Li原子之间的离子键发生断裂,大量晶体内层电子能量状态受到干扰,基态电子吸收能量跃迁,成为低能量量子态的电子,晶体内部分自由电子释放能量,从导带至价带,从而使得价带电子增多和价带顶能量上移。并且晶体切割后晶体表面暴露使得表面上的悬挂键捕捉来自外部环境的自由电子,使导带自由电子增多,导带底能量下移,从而使禁带的带隙减小,也使得体系能量增大。 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 能带相比体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 边缘较为平缓,光生电子的有效质量比之增加。由于带隙减小,总的迁移率更高,光生电子在寿命结束前跃迁到导带的概率提高。此外,价带顶位于S点左右,导带底位于G点,处于不同布里渊区的高对称点,费米能级靠近价带,空穴能量比电子更高,空穴为多数载流子,体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 半导体特性依旧为P型半导体和间接带隙半导体,且带隙更小,比之体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 其空穴浓度和电子浓度之比减小。图4b和4c是 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 的TDOS、PDOS图,根据图4b、4c和图3b、3c对比可知: $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 内的电子与 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 基本处于同一电子轨道,各级轨道能量没有发生变化。光生电子的跃迁路径类型依旧

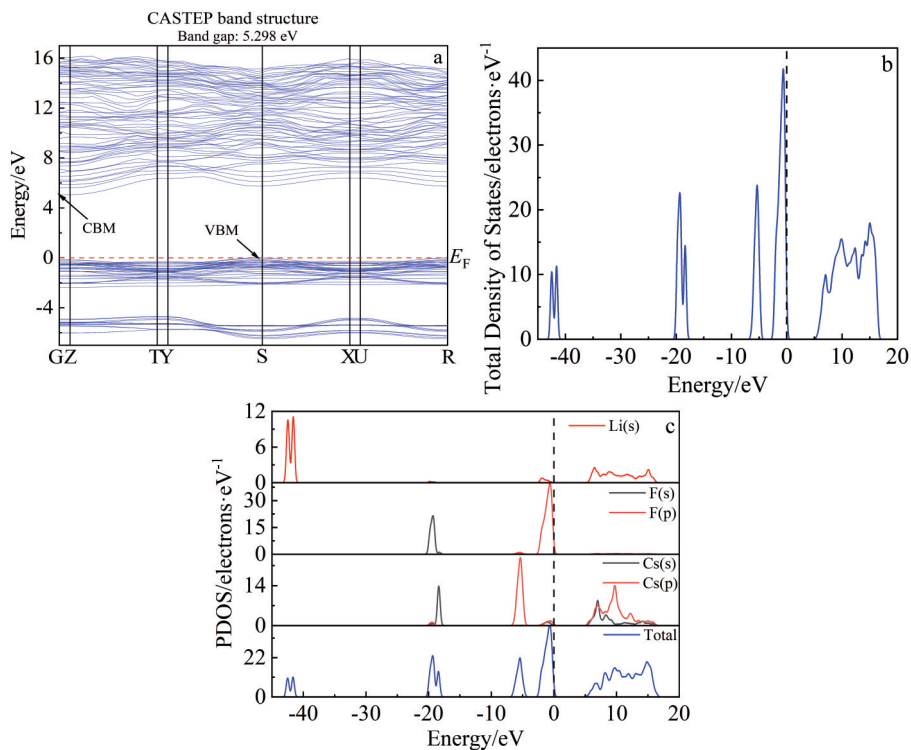


图4 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 的能带图、总态密度图和原子态密度图

Fig.4 Energy band diagram (a), total density of states (b), and PDOS (c) of $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$

为s-p型,在破坏和重组中F与Cs形成了稳定的离子键。

2.4 体相Li₂S的电子结构

基于第一性原理方法对Li₂S晶胞进行结构优化,优化后体系的能量为-712.499 eV,弛豫后的晶格参数是a=b=c=0.5707 nm。如图5a所示,体相Li₂S能带结构投影在布里渊区,Li₂S晶体带隙VBM和CBM的距离是3.397 eV,为宽带隙半导体。图5a可知Li₂S的CBM是较为疏散的,表明光生电子的有效质量较低,其迁移率较高,由于光子能量高于带隙能量时才能激发出载流子,能带间隙较小,光生电子在寿命结束前跃迁到CBM的概率较大。Li₂S能带中能级数目较多,价带中的电子容易与物质分子结合,产生化学反应,且由于禁带宽度较小,电子跃迁需要的能量少,因此Li₂S化学活性较强。此外,导带底位于X点左右,价带顶位于G点左右,处于不同布里渊区的高对称点,为间隙半导体。费米能级靠近价带,空穴能量比电子更高,空穴为多数载流子,Li₂S半导体特性为P型半导体。由此可知Li₂S晶体具有高导电性,其稳定性较好,电阻较低。图5b和5c所示为体相Li₂S的总态密度图和原子态密度图。结果表明,Li₂S价带是由S 3s3p轨道主导,Li 2s为辅,而导带主要由Li 1s轨道主导,电子结构分析与Li失去电子变为Li⁺,S得到电子变为S²⁻的事实相符合。由此可以推断,光生电子的主要跃迁路径主要类型为s-s型,即Li 2s,S 3s3p跃迁至Li 1s。在费米能级处,S 2p轨道和Li 2s轨道能量接近且都出现波

峰,呈现较弱的共价性。能量在-10 eV附近,S 3s出现波峰,在能量-45 eV附近,Li的1s轨道出现波峰。由图5c可知,S元素在导带几乎没有电子的可存在状态,在Li₂S体系中S元素只提供很少自由电子所存在的轨道,大部分为离子键的形成提供了外层p轨道,S和Li之间形成了较强的离子键。

2.5 Li₂S(100)表面的电子结构

对Li₂S(100)晶胞进行结构优化,优化后晶体体系能量为:-1421.77 eV。弛豫后的晶格参数是a=b=0.4543 nm,c=1.7055 nm。如图6a所示,Li₂S(100)晶体带隙为3.002 eV,与体相Li₂S相比禁带宽度减小,能带中能级数目更多,价带中的电子更容易与物质分子结合,产生化学反应,因此Li₂S(100)具有比体相Li₂S更强的化学活性。除此之外,由于能带带隙的减小,半导体的最大吸收波长会比体相相应增加,而最大发射波长则会相应缩短。能带出现较大与体相Li₂S不同的原因是:对晶体切面时导致S/Li原子之间的离子键发生伸缩,内层电子能量状态受到干扰,原子内基态电子释放能量,成为更低能量量子态的电子;晶体内部分电子吸收能量,价带能量升高,从而使得价带电子增多和价带顶能量上移。图6a可知Li₂S(100)导带起伏较大,比体相Li₂S的光生电子的有效质量更低和迁移率更高,光生电子在寿命结束前跃迁到导带的概率更大。此外,价带顶位于M点和G点的中间,导带底位于G点左右,处于不同布里渊区的高对称

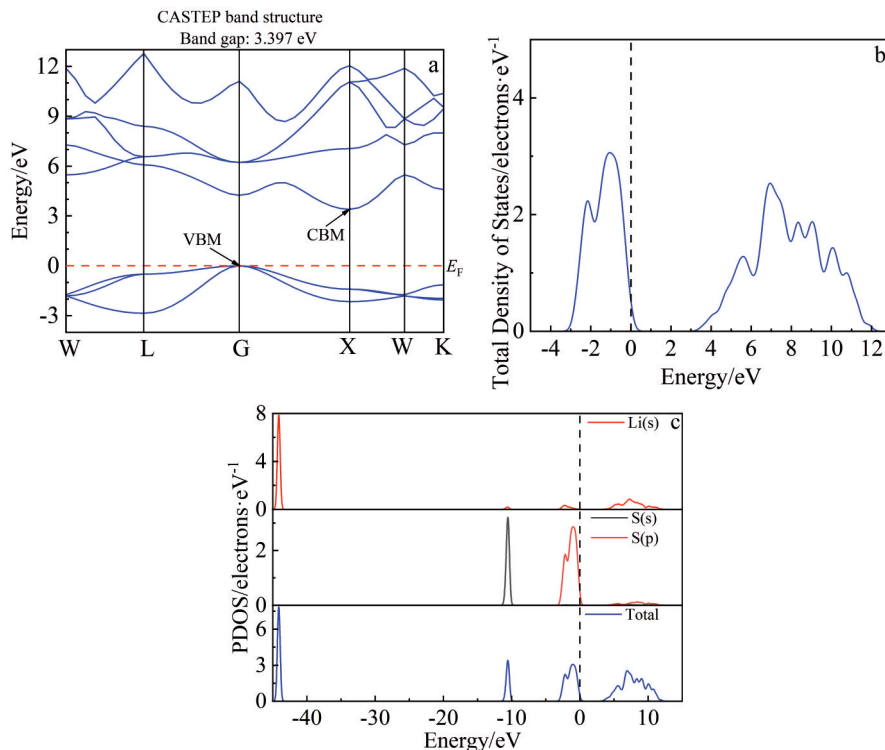
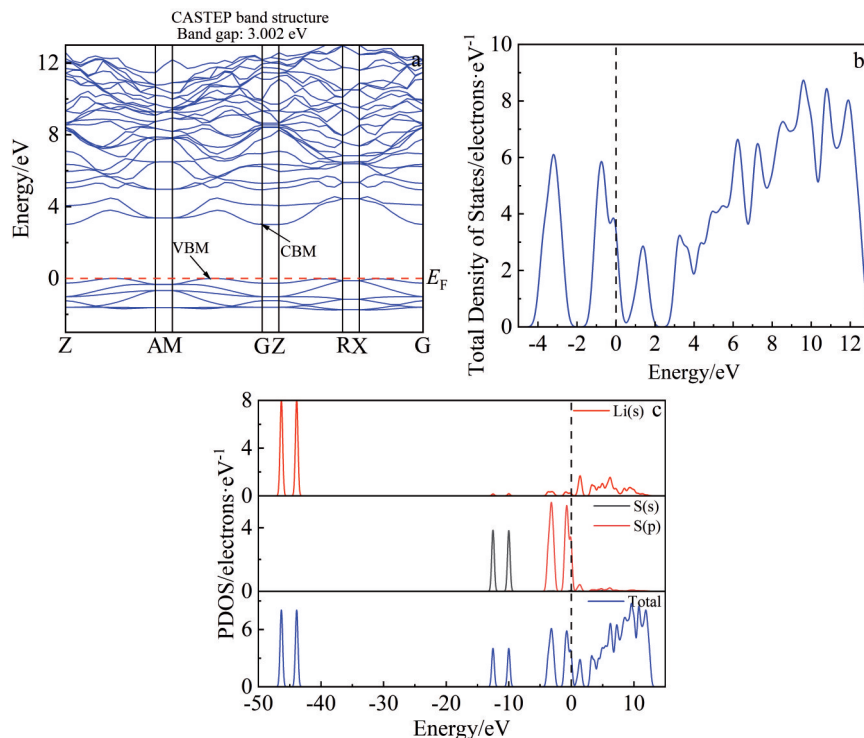


图5 Li₂S的能带图、总态密度图和原子态密度图

Fig.5 Energy band diagram (a), total density of states (b), and PDOS (c) of Li₂S

图6 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 的能带图、总态密度图和原子态密度图Fig.6 Energy band diagram (a), total density of states (b), and PDOS (c) of $\text{Li}_2\text{S}(100)$

点,费米能级靠近价带,空穴能量比电子更高,空穴为多数载流子, $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 半导体特性依旧为P型半导体和间接带隙半导体。图6b、6c所示为 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 的总态密度图和原子态密度图。与5b、5c进行对比,结果表明, $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 价带是由S 3s3p轨道主导,Li 2s轨道为辅,两者轨道能量接近且发生杂化,表明S和Li原子之间形成离子键,而导带主要由Li 1s轨道主导,由此可以推断,光生电子的主要跃迁路径类型为s-s型,即Li 2s, S 3s3p跃迁至Li 1s。图6总结可知:切割后部分S-Li键发生断裂,其S原子p轨道的能量上升,使S变得更加活泼, Li_2S 晶体由半导体性向金属性转变,表明 Li_2S 经过切面后表面能量不稳定,说明表面状态的 Li_2S 化学活性很高。

2.6 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 体系的电子结构

对 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 体系进行结构优化。弛豫后的晶格参数是 $a=0.4332\text{ nm}$ 、 $b=0.3968\text{ nm}$ 、 $c=4.2250\text{ nm}$ 。如图7a所示, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 带隙的距离是2.766 eV,为宽带隙半导体,禁带宽度相比 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 减小,电子更容易进行跃迁,最大吸收波长相比 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 更高,最大发射波长更低,光电效应更强。图7a可知 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 导带高度起伏,表明光生电子的有效质量低,迁移率高,光生电子在寿命结束前跃迁到导带的概率很大。此外,价带顶位于Q与Z之间,导带底位于G点,处于不同布里渊区的高对称点,为间接带隙半导体。费

米能级靠近价带,空穴能量比电子更高,空穴为多数载流子, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 半导体特性为P型半导体。图7b、7c所示为 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 的总态密度图和原子态密度图。结果表明, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 价带是由S 3p、F 2p、Cs 6p轨道主导,而导带主要由Li 1s2s和Cs 5p6s轨道主导,由此可以推断,光生电子的跃迁路径类型为s-p型,即从S 3p、F 2p、Cs 6p跃迁到Li 1s2s和Cs 5p6s。如图7a和3a所示, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 能带图中导带整体下降,导带底能量的下降导致禁带宽度比 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 减小,导带中的电子增多,电子跃迁能力明显增加, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 体系金属性增加,导电性能更强。根据图7c、3c、5c对比可知,价带上:F 2p和Cs 5p轨道的能量出现降低且所有能级上的电子增多。导带上:Li 1s2s和S 3p轨道上的电子减少,Cs 5p轨道上的自由电子增加。由此可知 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 面与 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 结合并进行结构优化之后,体系的能量减小即吸附能来自于2方面:大部分来自于F 2p和Li 1s2s、S 3p和Li 1s2s形成的离子键,小部分为S 3p和F 2p之间形成的共价键,与体系内键的弛豫交换能量提供。通过以上对5种结构的吸附能计算分析,可以知道, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 能够抑制 Li_2S 的扩散而带来的“穿梭效应”,有利于缓解 Li_2S 导致的LSBs反应动力学缓慢、活性低、电池容量下降等问题,对提高锂硫电池的性能具有较强的理论参考价值。

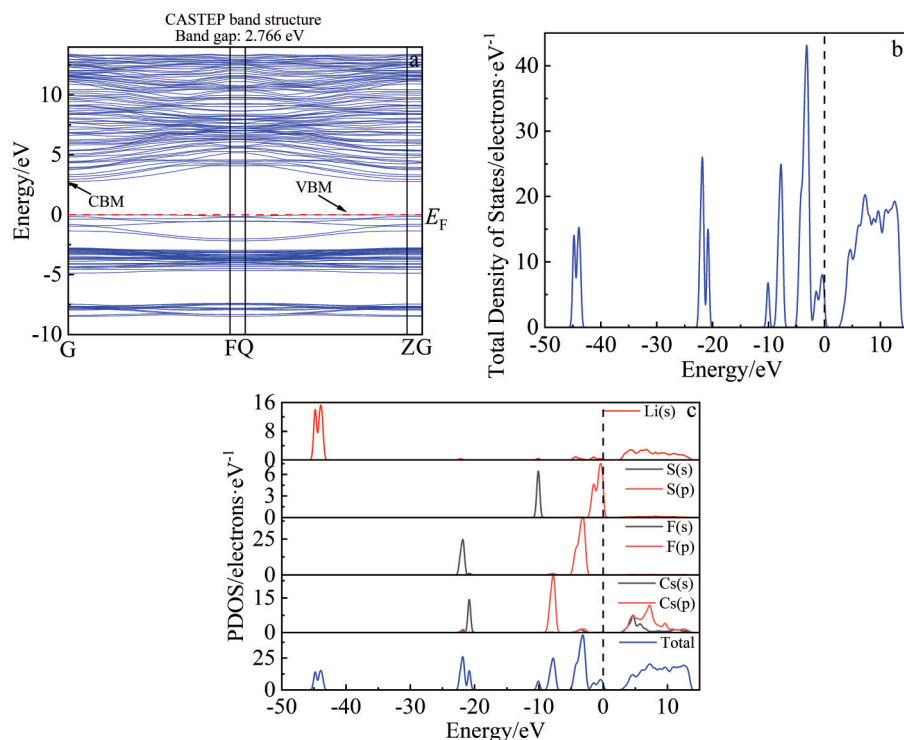


图7 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 的能带图、总态密度图和原子态密度图

Fig.7 Energy band diagram (a), total density of states (b), and PDOS (c) of $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$

3 结论

1) $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 和 Li_2S 的能带带隙为 5.581 和 3.397 eV, 是间隙半导体。其费米能级靠近价带, 空穴能量比电子更高, 空穴为多数载流子, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 和 Li_2S 半导体特性为 P 型半导体。

2) $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 的能带带隙为 5.298 eV, 与体相 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 相比禁带宽度减小, 能级数目增多, 价带中的电子更容易与物质分子产生化学反应, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 比 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 有更强的化学活性。

3) $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 的能带带隙为 3.002 eV, $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 比 Li_2S 有更强的化学活性, 在切割后部分 S-Li 键发生断裂, S 原子 p 轨道的能量上升, Li_2S 晶体由半导体性向金属性转变。

4) $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 带隙的距离是 2.766 eV, 禁带宽度相比 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3$ 减小, 电子跃迁能力明显增加, $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 体系金属性增加, 导电性更强, 光电效应比 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 更强。

5) $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)$ 与 $\text{Li}_2\text{S}(100)$ 之间的结合能为 -2.53 eV, 具有较强的吸附能力, 并且 $\text{Cs}_2\text{F}_5\text{Li}_3(001)\text{-Li}_2\text{S}(100)$ 的结构稳定, 结合紧密, 有利于材料实际应用。

参考文献 References

- [1] Danuta H, Juliusz U. *US Patent*, US3043896[P]. 1962
 [2] Zhao M, Li B Q, Zhang X Q *et al. ACS Central Science*[J], 2020,

6(7): 1095

- [3] Chen Y, Wang T Y, Tian H J *et al. Advanced Materials*[J], 2021, 33(29): 2003666
 [4] Xu Xueliu(徐学留), Fang Dong(方东), Yi Jianhong(易健宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(4): 1488
 [5] Deng Zhongli(邓中莉), Lv Zhuoyun(吕卓赞), Fan Weifeng(范未峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1143
 [6] Pang Q, Liang X, Kwok C Y *et al. Nature Energy*[J], 2016, 1(9): 1
 [7] Pan Z Y, Brett D J L, He G J *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2022, 12(8): 2103483
 [8] Zheng D, Zhang X R, Wang J K *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 301: 312
 [9] Huang S Z, Wang Z H, Lim Y V *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2021, 11(10): 2003689
 [10] Hou L P, Zhang X Q, Li B Q *et al. Materials Today*[J], 2021, 45: 62
 [11] Hofmann A F, Fronczek D N, Bessler W G. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 259: 300
 [12] Dong Q, Wang T, Su D *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2023, 678: 121660
 [13] Ren R Y, Lai F M, Lang X S *et al. Applied Surface Science*[J], 2023, 613: 156003
 [14] Zhou Junliang(周俊粮), Zhao Zhenxin(赵振新), Wu Tingyi(武庭毅) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2023, 81(4): 351
 [15] Guo Jin(郭锦), Zhang Yixuan(张怡轩), Ren Jiayou(任家友)

- et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2943
- [16] Wang Xin(王鑫), Wang Juan(王娟), Liu Jinsong(刘金颂). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1): 190
- [17] Li Ziqi(李子奇), Liu Liwei(刘力玮), Mao Chenghui(毛承晖) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2023, 81(6): 620
- [18] Chen Feng(陈锋), Cheng Xiaoqin(程晓琴), Zhao Zhenxin(赵振新) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2021, 79(7): 941
- [19] Ma Kang(马康), Gao Zhihao(高志浩), Luo Lin(骆林) *et al. Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2022, 11(11): 3521
- [20] Yang Yinchen(杨殷晨), Ren Shanling(任山令), Yang Zhihong(杨志红) *et al. Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2023, 12(9): 2760
- [21] Zhao Zhenxin(赵振新), Yao Yikun(姚一琨), Chen Jiajun(陈佳骏) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2023, 81(5): 496
- [22] Liu Handing(刘汉鼎), Jia Guodong(贾国栋), Zhu Sheng(朱胜) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2022, 80(1): 89
- [23] Li Junwei(李俊炜), Jia Weimin(贾维敏), Lv Shasha(吕沙沙) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2022, 71(22): 226601
- [24] Wu Hongfen(吴洪芬), Feng Panjun(冯盼君), Zhang Shuo(张烁) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2022, 71(3): 036801
- [25] Li Xiaolin(李小林), Yuan Kun(袁坤), He Jiale(何嘉乐) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2022, 71(1): 017103
- [26] Hohenberg P, Kohn W. *Physical Review Journals Archive*[J], 1964, 136(3B): B864
- [27] Kohn W, Sham L J. *Physical Review Journals Archive*[J], 1965, 140(4A): A1133
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77(18): 3865
- [29] Pfrommer B G, Côté M, Louie S G *et al. Journal of Computational Physics*[J], 1997, 131(1): 233
- [30] Vanderbilt D. *Physical Review B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [31] Zhao Z Y, Dai W W. *Inorganic Chemistry*[J], 2014, 53(24): 13001
- [32] Pentin I V, Schön J C, Jansen M. *Solid State Sciences*[J], 2008, 10(6): 804
- [33] Altorfer F, Bühren W, Anderson I *et al. Solid State Ionics*[J], 1992: 325
- [34] Zhang W Y, Yao Q S, Wang C *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2023, 34(5): 2303590

First-Principles Calculations of Absorption Properties of Cs₂F₅Li₃ to Li₂S

Wang Mengxiang¹, Xu Jiabin¹, Qin Tianxin¹, Liu Xinyi¹, Xiao Chengjie¹, Liu Zhengtang², Liu Qijun³, Jiang Chenglu¹

(1. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Sichuan Agricultural University, Ya' an 625014, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710072, China)

(3. School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Lithium-sulfur batteries (LSBs) have extremely high theoretical energy density and low-cost cathode materials. However, the recycling of LSBs will produce polysulfides (LiPSs), which has a serious “shuttle effect”, resulting in highly polarized batteries, impaired battery performance, and even safety issues, and making the application of LSBs still extremely challenging. In this work, the binding energy of was used to discuss the absorption capacity of Cs₂F₅Li₃ to Li₂S, i.e., the ability to inhibit its “shuttle effect”. Based on the first-principles method of density functional theory, Cs₂F₅Li₃ and Li₂S were simulated by CASTEP software, and the binding energy of Cs₂F₅Li₃ to Li₂S is -2.53 eV. In order to explore the mechanism of adsorption, the basic properties, electronic structures, and charge transfer of Cs₂F₅Li₃ and Li₂S bulk phases, Li₂S(100), Cs₂F₅Li₃(001), and Cs₂F₅Li₃(001)-Li₂S(100) were used for analysis. The results show that the binding energy is provided by the ionic bond between F 2p and Li 1s2s as well as S 3p and Li 1s2s, the covalent bond between S 3p and F 2p, and the relaxation exchange energy of the bonds in the system. After the section, Cs₂F₅Li₃(001) has stronger chemical activity than Cs₂F₅Li₃, and Li₂S crystal changes from semiconductor property to metallic property. The metallic property of Cs₂F₅Li₃(001)-Li₂S(100) system improves, electrical conductivity is stronger, and photoelectric effect is stronger than that of Cs₂F₅Li₃(001). The adsorption energy calculation results show that Cs₂F₅Li₃ can inhibit the “shuttle effect” caused by the diffusion of Li₂S, which is conducive to alleviate the problems such as slow reaction kinetics, low activity, and reduced battery capacity caused by Li₂S, and it has a strong theoretical reference value for improving the performance of LSBs.

Key words: lithium-sulfur battery; shuttle effect; binding energy; first-principles

Corresponding author: Jiang Chenglu, Ph. D., College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Sichuan Agricultural University, Ya' an 625014, P. R. China, E-mail: juul@sicau.edu.cn